

**English translation of the relevant part of the cited reference 1 (CN1275103A):**

**Abstract**

Contact a metallic chloride gas with a reductive gas in a temperature range for a reducing reaction to form a metallic powder and subsequently contact the metallic powder with an inert gas such as nitrogen gas to cool the powder, wherein the rate of cooling is 30°C/s or more in the temperature range of from the the temperature of reducing reaction to a temperature of at least 800°C. The metallic is rapidly cooled, which results in suppressing the agglomerating and growing into secondary particles of particles of the metallic powder. After the reduction process, growing into secondary particles through the agglomeration of particles of a metallic powder formed in a reduction process is suppressed, and a ultrafine metallic powder having a particle diameter of, for exam ple, 1µm or less, can be stably obtained.

Lines 17-19 on page 5 of the Chinese description

While the reducing reaction between the  $\text{NiCl}_2$  gas and the hydrogen gas is proceeding, a luminous flame F, which is similar to a flame of a burning gas fuel such as LPG, and extends downward, is formed from the front end of nozzle 17.

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99801356.0

[43]公开日 2000 年 11 月 29 日

[11]公开号 CN 1275103A

[22]申请日 1999.6.9 [21]申请号 99801356.0

[30]优先权

[32]1998.6.12 [33]JP [31]164824/1998

[86]国际申请 PCT/JP99/03087 1999.6.9

[87]国际公布 WO99/64191 日 1999.12.16

[85]进入国家阶段日期 2000.4.12

[71]申请人 东邦钛株式会社

地址 日本神奈川县

[72]发明人 浅井刚 高取英男 笼桥亘

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

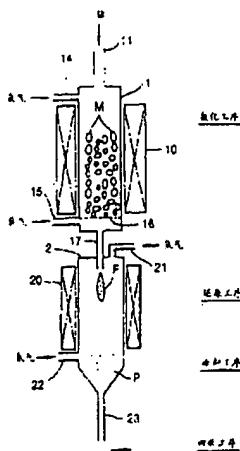
代理人 邵红 杨丽琴

权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图页数 3 页

[54]发明名称 金属粉末的制造方法

[57]摘要

使金属氯化物气体和还原性气体在还原反应温度范围内进行接触而生成金属粉末后,当使氮气等惰性气体接触该金属粉末进行冷却时,在从还原反应温度范围至至少 800℃ 的范围内,该冷却速度在 30℃/s 以上。将金属粉末急冷,借此可以抑制金属粉末颗粒的凝集和成长成二次颗粒。在还原工序中生成的金属粉末的颗粒,其在还原工序后发生凝集而成长成二次颗粒被抑制,能够稳定地得到粒径例如在 1μm 以下的超细粉的金属粉末。



ISSN 1008-4274

## 权 利 要 求 书

1. 一种金属粉末的制造方法, 其特征在于, 使金属氯化物气体和还原性气体在还原反应温度范围接触而生成金属粉末, 通过使惰性气体接触该金属粉末, 以  $30^{\circ}\text{C}/\text{s}$  以上的冷却速度从该还原反应温度范围冷却至至少  $800^{\circ}\text{C}$ 。  
5
2. 权利要求 1 所述的金属粉末的制造方法, 其特征在于, 上述金属粉末是镍。
3. 权利要求 1 或 2 所述的金属粉末的制造方法, 其特征在于, 上述惰性气体是氮气或者氢气。
- 10 4. 权利要求 1~3 的任一项所述的金属粉末的制造方法, 其特征在于, 上述还原反应温度范围是  $900\sim 1200^{\circ}\text{C}$ 。
5. 权利要求 1~4 的任一项所述的金属粉末的制造方法, 其特征在于, 以  $30^{\circ}\text{C}/\text{s}$  以上的冷却速度从上述还原反应温度冷却至  $400^{\circ}\text{C}$ 。
6. 权利要求 1~5 的任一项所述的金属粉末的制造方法, 其特征  
15 在于, 上述冷却速度是  $50\sim 200^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 。
7. 权利要求 1~6 的任一项所述的金属粉末的制造方法, 其特征在于, 以上述冷却速度再冷却到室温至  $150^{\circ}\text{C}$  的温度范围。
8. 权利要求 1~7 的任一项所述的金属粉末的制造方法, 其特征  
20 在于, 向每  $1\text{g}$  生成的金属粉末以  $10\sim 50\text{Nl}/\text{min}$  的流量供给惰性气体。
9. 权利要求 1~8 的任一项所述的金属粉末的制造方法, 其特征在于, 将上述惰性气体的温度设定在  $0\sim 80^{\circ}\text{C}$ 。
10. 权利要求 1~9 的任一项所述的金属粉末的制造方法, 其特征  
25 在于, 使氯气接触金属而产生金属氯化物气体, 将该金属氯化物气体直接供给还原工序, 使其在还原反应温度范围内接触还原性气体, 生成金属粉末。

# 说明书

## 金属粉末的制造方法

### 技术领域

5 本发明是关于适合于在多层陶瓷电容器之类的电子元件等中使用的导电糊状填充物、Ti 材的粘结材料及催化剂等各种用途的 Ni、Cu 或者 Ag 等金属粉末的制造方法。

### 背景技术

10 Ni、Cu、Ag 等导电性的金属粉末，作为形成多层陶瓷电容器的内部电极是有用的，尤其 Ni 粉末作为像这样的用途，最近受到注视，特别是利用干式的制造方法制成的 Ni 超细粉有前途。随着电容器的小型化、大容量化，从内部电极的薄层化、低电阻化等的要求考虑，需要粒径  $1\mu\text{m}$  以下的超细粉，当然更需要  $0.5\mu\text{m}$  以下的超细粉。

15 过去，曾提出各种像上述的超细粒金属粉末的制造方法，例如，作为平均粒径  $0.1 \sim$  数  $\mu\text{m}$  的球状 Ni 超细粉的制造方法，在特公昭 59-7765 号公报中公开了加热蒸发固体氯化镍而形成氯化镍蒸气，以高速将氢气吹入氯化镍蒸气中，在界面不稳定区域使核成长的方法。另外，特开平 4-365806 号公报公开了使蒸发固体氯化镍得到的氯化镍蒸气的分压达到  $0.05 \sim 0.3$ ，在  $1004^\circ\text{C} \sim 1453^\circ\text{C}$  进行气相还原的方法。

20 在有关上述提出的金属粉末的制造方法中，在  $1000^\circ\text{C}$  左右或者在此以上的高温进行还原反应，因此所生成的金属粉末的颗粒在还原工序或者其后工序的温度范围发生凝集，容易成长成二次颗粒，其结果，遗留不能稳定地得到所要求的超细金属粉末的问题。

### 25 发明的公开

因此本发明的目的在于提供一种金属粉末的制造方法，该方法中，在还原工序中生成的金属粉末的颗粒在还原工序后发生凝集而成长成二次颗粒的现象被抑制，能够稳定地得到所要求粒径的金属粉末。

30 在利用气相反应制造金属粉末的工序中，在金属氯化物气体和还原性气体接触的瞬間生成金属原子，通过金属原子彼此冲撞、凝集生成超细颗粒，逐渐成长。而且，根据还原工序的气氛中的金属氯化物气体的分压和温度等条件，决定所生成的金属粉末的粒径。这样在生

成所要求粒径的金属粉末后，将该金属粉末洗净后为了回收，通常设置一个将从还原工序被移送的金属粉末冷却的工序。

但是，如上所述，还原反应通常在  $1000^{\circ}\text{C}$  左右或者在此以上的温度范围进行，因此在以往，在从还原反应温度范围冷却至颗粒停止成长的温度范围的期间，所生成的金属粉末的颗粒相互间发生再凝集，生成二次颗粒，不能稳定地得到所要求粒径的金属粉末。因此本发明人等着眼于冷却工序中的冷却速度，调查了冷却速度和金属粉末粒径的相互关系，结果发现，如果冷却速度越迅速，则越不引起金属粉末的凝集，具体地说，如果以  $30^{\circ}\text{C}/\text{s}$  以上的冷却速度，从还原反应温度范围急速冷却至至少  $800^{\circ}\text{C}$ ，就能够得到极微细的金属粉末。

因此本发明就是基于这样的认识而完成的，其特征是，当制造金属粉末时，使金属氯化物气体和还原性气体在还原反应温度范围进行接触，生成金属粉末，通过使惰性气体接触该金属粉末，以  $30^{\circ}\text{C}/\text{s}$  以上的冷却速度从该还原反应温度范围冷却至至少  $800^{\circ}\text{C}$ 。按照本发明的制造方法，在还原工序以后的工序中抑制所生成的金属粉末颗粒相互间的凝集，而且保持在还原工序中生成的金属粉末的粒径。其结果，能够稳定地得到所要求的超细粉的金属粉末。

#### 附图的简单说明

图 1 是本发明实施例中使用的金属粉末的制造装置的纵截面图。

图 2 是按照基于本发明的实施例 1 制成的 Ni 粉末的 SEM 照片。

图 3 是按照相对于本发明的比较例 1 制成的 Ni 粉末的 SEM 照片。

#### 实施发明的最佳方案

以下，详细地说明本发明的最佳实施方案。

按照本发明的金属粉末的制造方法进行制造而得到的金属粉末，可举出 Ni、Cu 或者 Ag 等的适合于导电性糊状填充物、Ti 材的粘结材料及催化剂等各种用途的金属粉末，进而也能够制造 Al、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Pd、Cd、Pt、Bi 等金属粉末。在这些粉末中，本发明特别适合于 Ni 粉末的制造。

另外，作为在生成金属粉末时使用的还原性气体，可以使用氢气、硫化氢气体等，但若考虑对所生成的金属粉末的影响，则氢气是更合适的。

在本发明中，作为用于急冷已生成的金属粉末所使用的惰性气

体，只要是对已生成的金属粉末没有影响，就不加特别地限制，但合适地可以使用氮气、氩气等。在这些气体中，因为氮气是廉价的，所以更佳。

接着，说明本发明的金属粉末的制造工序和条件。

- 5        在本发明中，首先，使金属氯化物气体和还原性气体接触，发生反应，关于该方法可以采用公知的方法。例如，可以采用加热蒸发固体氯化镍等固体形状的金属氯化物，形成金属氯化物气体，使还原性气体与其接触的方法，或者可以采用使氯气接触作为目的的金属，连续地产生金属氯化物气体，将该金属氯化物气体直接送入还原工序，  
10    使金属氯化物气体和还原性气体接触的方法。

- 这些方法中，在以前者的固体形状的金属氯化物作为原料的方法中，必须进行加热蒸发（升华）操作，因此难以稳定地产生蒸气，其结果，金属氯化物气体的分压发生变动，所生成的金属粉末的粒径难以稳定。另外，例如固体氯化镍有结晶水，因此使用前不仅必须进行  
15    脱水处理，而且若脱水不充分，就存在着成为所生成的 Ni 粉末氧污染的原因等问题。因此，后者的使氯气接触金属而连续地产生金属氯化物气体，然后将该金属氯化物气体直接供给还原工序，通过在还原反应区接触还原性气体生成金属粉末的方法是优选的。

- 在该方法中，因为根据氯气的供给量而产生一定量的金属氯化物  
20    气体，所以控制氯气的供给量，就能够控制金属氯化物气体向还原工序的供给量。而且，金属氯化物气体在氯气和金属的反应中产生，因此和通过固体金属氯化物的加热蒸发产生金属氯化物气体的方法不同，不仅能够减少载气的用量，而且根据制造条件也可能不使用载气。因而通过减低载气的使用量并抑制伴随此的加热能量，可以降低  
25    制造成本。

- 另外，在氯化工序中产生的金属氯化物气体中混合惰性气体，能够控制在还原工序中的金属氯化物气体的分压。这样，通过控制氯气的供给量或者供给还原工序的金属氯化物气体的分压，就能够控制生成金属粉末的粒径。因此，在能够使金属粉末的粒径稳定的同时，可  
30    以任意地设定粒径。

      例如在利用该方法制造 Ni 粉末时，虽然可以不管起始原料的金属 Ni 的形态，但从接触效率和防止压力损失上升的观点看，最好是粒径

约 5mm-20mm 的粒状、块状、板状等，并且，其纯度优选在约 99.5 % 以上。为了充分地进行反应，氯化反应的下限温度在 800℃ 以上，上限温度在 Ni 的熔点 1483℃ 以下，但考虑反应速度和氯化炉的耐久性，实用上优选 900℃ ~ 1100℃ 的范围。

- 5        另外，在制造 Ni 粉末时，使金属氯化物气体和还原性气体接触、发生反应的还原反应温度范围通常是 900 ~ 1200℃，优选是 950 ~ 1100℃，更优选 980 ~ 1050℃。

10        其次，在本发明的方法中，利用氮气等惰性气体强制冷却由上述还原反应生成的金属粉末。作为冷却方法，也可以利用上述还原反应系统以外设置的冷却装置等进行，但如果考虑本发明目的是抑制属粉末颗粒的凝集，则希望在还原反应中刚生成金属粉末之后就进行。通过使氮气等惰性气体直接接触生成的金属粉末，以冷却速度 30℃/s 以上、优选 40℃/s 以上、更优选 50 ~ 200℃/s，从上述的还原反应温度范围强制冷却至至少 800℃ 以下，优选冷却至 600℃，更优选冷却至 400℃。此后，以该冷却速度再冷却至比上述的温度低的温度（例如从室温至 150℃ 左右）也是优选的方案。

20        具体地说，将在还原反应区生成的金属粉末尽可能迅速地导入冷却系统中，向其中供给氮气等惰性气体，使其与金属粉末接触而进行冷却。此时的惰性气体的供给量，如果是以上述的冷却速度供给，就没有特别的限制，通常每 1g 生成的金属粉末在 5Nl/min 以上，优选 10 ~ 50Nl/min。应予说明，所供给的惰性气体的温度通常是 0 ~ 100℃，更优选 0 ~ 80℃，是有效的。

25        按照以上方法将生成的金属粉末冷却后，通过从金属粉末和盐酸气体及惰性气体的混合气体中分离回收金属粉末，得到金属粉末。对于分离回收来说，例如袋滤器、水中捕集分离手段、油中分离捕集分离手段和磁分离手段的 1 种或 2 种以上的组合是合适的，但并不限于这些。另外，在进行分离回收之前或者之后，根据需要，也可以用水或者碳原子数 1 ~ 4 的 1 元醇等溶剂将生成的金属粉末洗净。

30        如上所述，在还原反应之后，将刚生成的金属粉末冷却，就能够在未发生之前抑制由金属粉末颗粒凝集引起的二次颗粒的产生和成长，可以可靠地控制金属粉末的粒径。其结果，能够稳定地制造没有粗粉、且粒度分布窄、例如 1μm 以下的所要求的超细粉金属粉末。

以下，作为本发明的具体例，通过边参照附图边说明制造 Ni 粉末的实施例，就更清楚本发明的效果。

### 实施例 1

首先，作为氯化工序，在图 1 所示的金属粉末制造装置的氯化炉 1 内，将 15kg 是起始原料的平均粒径 5mm 的 Ni 粉末 M 从设置在氯化炉 1 的上端的原料填充管 11 进行填充，同时利用加热手段 10 使炉内气氛温度达到 1100℃。接着，从氯气供给管 14，以 1.9Nl/min 的流量向氯化炉 1 内供给氯气，使金属镍氯化，产生  $\text{NiCl}_2$  气体。从设置在氯化炉 1 的下侧部的惰性气体供给管 15 向氯化炉 1 内供给为氯气供给量 10%（摩尔比）的氮气，混合到  $\text{NiCl}_2$  气体中。应予说明，可以在氯化炉 1 的底部设置丝网 16，以使原料 Ni 粉末 M 堆积在该丝网 16 上。

接着，作为还原工序，从喷嘴 17，以流速 2.3m/s（1000℃换算）将  $\text{NiCl}_2$  氮气混合气体导入利用加热手段 20 使炉内气氛温度达到 1000℃的还原炉 2 内。同时从设置在还原炉 2 的顶部的还原性气体供给管 21，以流速 7Nl/min 将氢气供入还原炉 2 内，使  $\text{NiCl}_2$  气体还原。在进行由  $\text{NiCl}_2$  气体和氢气产生的还原反应时，从喷嘴 17 的前端部形成类似 LPG 等气体燃料的燃烧火焰的、向下方延长的光焰 F。

作为上述还原工序后的冷却工序，使由设置在还原炉 2 的下侧部的冷却气体供给管 22 以 24.5Nl/min 供给的氮气接触由还原反应生成的 Ni 粉末 P，借此使 Ni 粉末 P 从 1000℃冷却至 400℃。此时的冷却速度是 105℃/s。

接着，作为回收工序，将氮气、盐酸蒸气和 Ni 粉末 P 组成的混合气体从回收管 23 导入油洗涤器，分离回收 Ni 粉末 P。接着，用二甲苯洗净被回收的 Ni 粉末 P 后，进行干燥，得到制品 Ni 粉末。该 Ni 粉末的平均粒径是 0.16 $\mu\text{m}$ （以 BET 法测定）。在图 2 中示出在本实施例中得到的 Ni 粉末的 SEM 照片，是无凝集的均匀的球状颗粒。

### 比较例 1

使来自冷却气体供给管 22 的氮气供给量是 4.5Nl/min，以 26℃/s 的冷却速度从 1000℃冷却至 400℃，除此之外，和实施例 1 相同地进行实验。其结果得到的 Ni 粉末的平均粒径是 0.29 $\mu\text{m}$ （以 BET 法测定）。在图 3 中示出在本比较例中得到的 Ni 粉末的 SEM 照片，但看



到由一次颗粒的凝集形成的二次颗粒。

5 如上所述，按照本发明的金属粉末的制造方法，通过使惰性气体接触由还原反应生成的金属粉末，以  $30^{\circ}\text{C}/\text{s}$  以上的冷却速度从还原反应温度范围冷却至至少  $800^{\circ}\text{C}$ ，就能抑制还原工序以后的工序中的金属粉末颗粒的凝集，而且保持在还原工序中生成的金属粉末的粒径，因而能够稳定地制造所要求的超细粉的金属粉末。

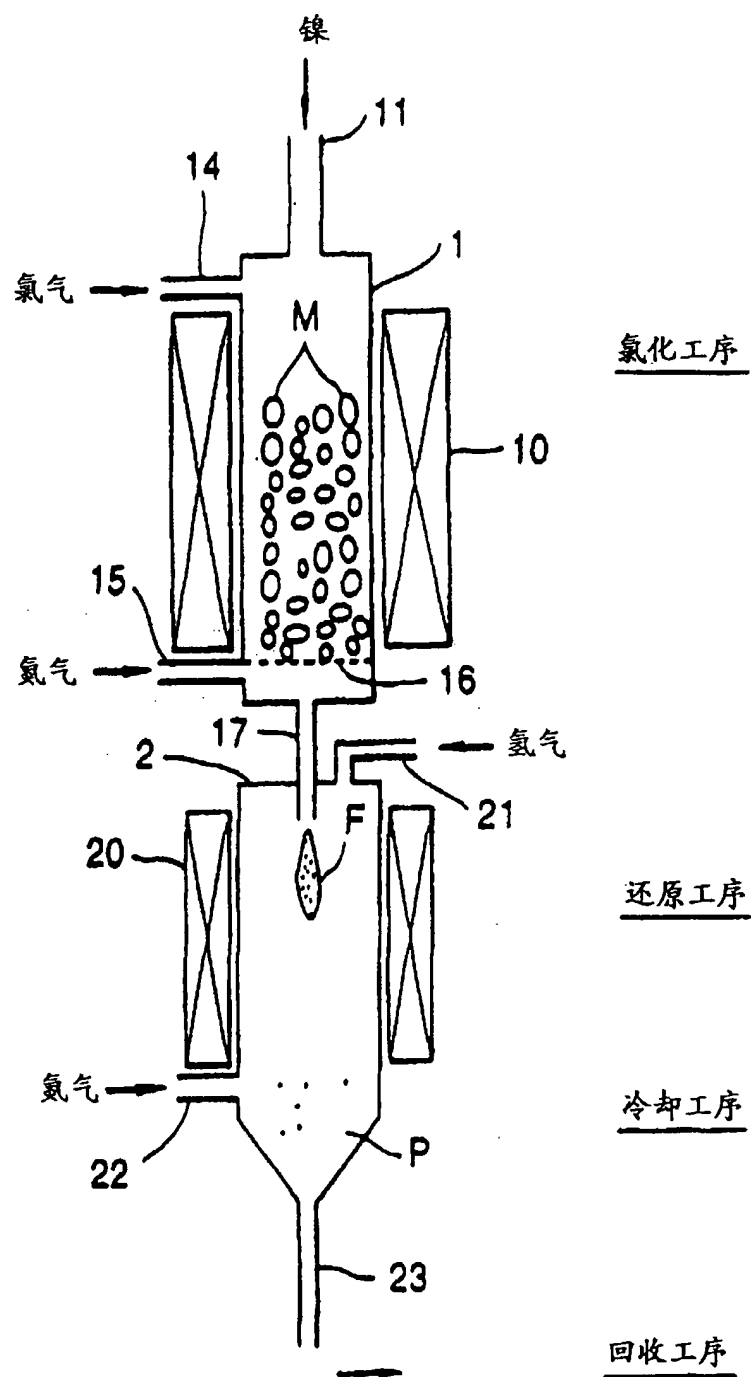


图 1

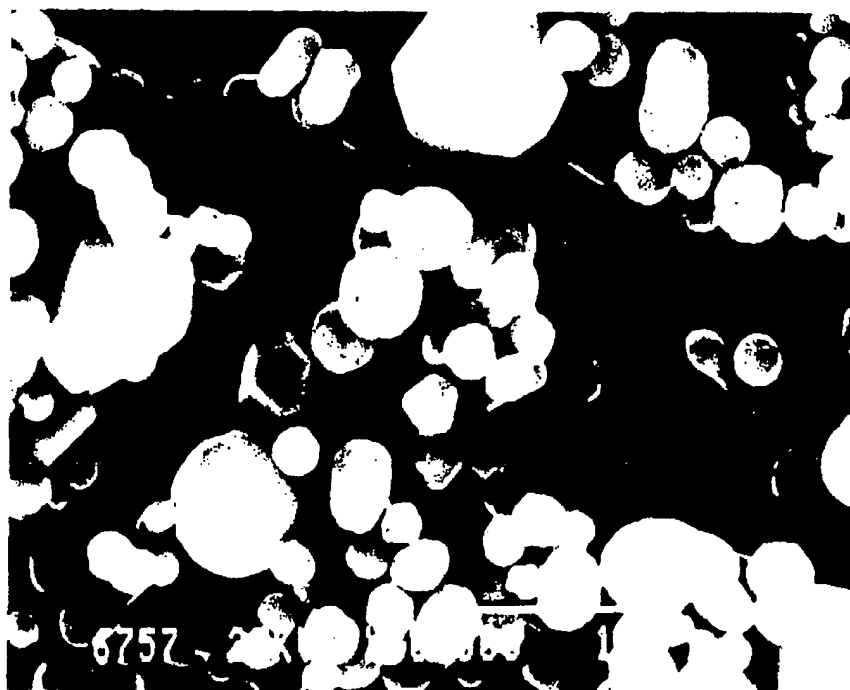


图 2

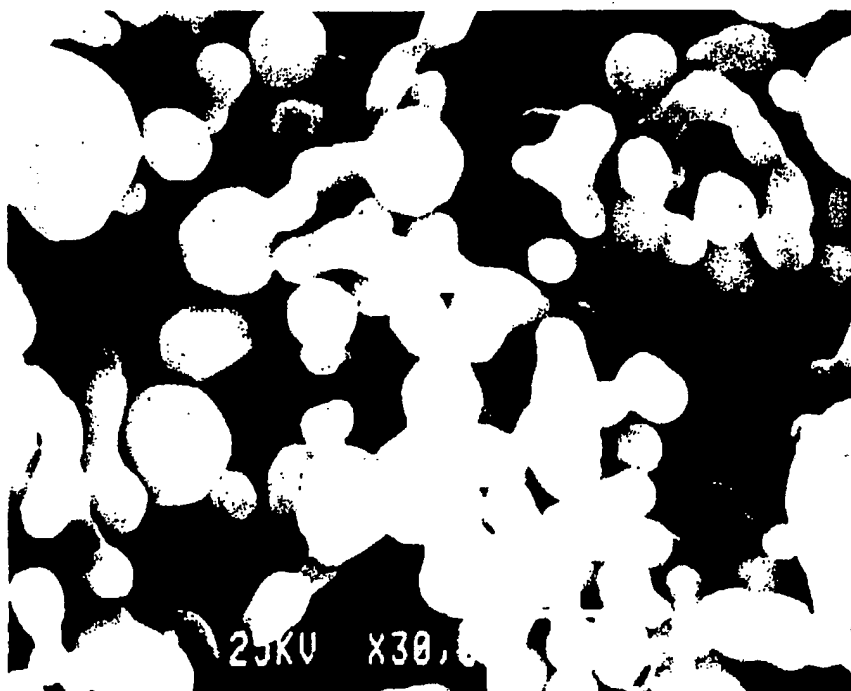


图 3